(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-304746

(43)公開日 平成8年(1996)11月22日

 (51) Int.Cl.⁵
 識別記号 庁内整理番号 F I 技術表示箇所

 G 0 2 C 7/04
 G 0 2 C 7/04

 G 0 2 B 1/04
 G 0 2 B 1/04

審査請求 未請求 請求項の数3 OL (全 11 頁)

(21)出願番号 特願平7-105630 (71)出願人 000000033

旭化成工業株式会社

(22)出顧日 平成7年(1995)4月28日 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(72)発明者 向山 滋美 神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号

旭化成工業株式会社内

(54) 【発明の名称】 眼用レンズ材料

(57)【要約】

【目的】 透明で酸素透過性、耐衝撃性及び加工性が良好で、かつ耐薬品性に優れた眼用レンズ材料を提供する。

【構成】 シリコーン系マクロマー、フッ素含有モノマー及び芳香環に直接またはシリコン原子以外の他の原子を介してシリコン原子が結合したシリコン含有スチレン系モノマーをからなる共重合体よりなる眼用レンズ材料。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 シリコーン系マクロマー、フッ素含有モ ノマー及び芳香環に直接またはシリコン原子以外の他の 原子を介してシリコン原子が結合したシリコン含有スチ レン系モノマーからなる共重合体よりなる眼用レンズ材 料。

シリコーン系マクロマーが下記式 *【請求項2】 (1)、(2) または(3) で示される化合物から選ば れた少なくとも一種の化合物であることを特徴とする請 求項1記載の眼用レンズ材料。

(化1)

$$CH_{2} = \overset{\dot{R}_{1}}{C} - \overset{\dot{R}_{2}}{C} - \overset{\dot{R}_{2}}{C} - (CH_{2})_{n1} - (\overset{\dot{R}_{2}}{S}iO)_{\overline{X}} - \overset{\dot{R}_{2}}{S}i - (CH_{2})_{n2} - \overset{\dot{R}_{4}}{O} - \overset{\dot{R}_{4}}{C} - \overset{\dot{R}_{4}}{C} = CH_{2}$$
 (1)

[化2]

[化3]

$$\begin{array}{c} \text{CH}_{2} = \overset{\mbox{\scriptsize R}_{1}}{\mbox{\scriptsize C}} - \mbox{\scriptsize C} - \mbox{\scriptsize O} - (\mbox{\scriptsize CH}_{2})_{nS} & \mbox{\scriptsize N} - \mbox{\scriptsize C} - \mbox{\scriptsize O} - (\mbox{\scriptsize CH}_{2}\mbox{\scriptsize CH}_{2}\mbox{\scriptsize O})_{n3} & (\mbox{\scriptsize CH}_{2}\mbox{\scriptsize O}_{nT} & (\mbox{\scriptsize SiO})_{x} & \mbox{\scriptsize Si} - \\ \mbox{\scriptsize N}_{3} & \mbox{\scriptsize R}_{3} & \mbox{\scriptsize R}_{3} \\ \mbox{\scriptsize O} & \mbox{\scriptsize O} & \mbox{\scriptsize R}_{4} & \mbox{\scriptsize R}_{4} \\ \mbox{\scriptsize C} + \mbox{\scriptsize O} + \mbox{\scriptsize C} + \mbox{\scriptsize C$$

R1, R4: それぞれ水素またはメチル基。

R2, R3: それぞれ炭素数1~12のアルキル基または

トリメチルシロキシ基。

n1,n2,n5,n6: それぞれ 1~20の整数。

n3,n4: それぞれ0~20の整数。

【請求項3】 シリコーン系マクロマーが下記式 求項1または2記載の眼用レンズ材料。

[化4]

(4)、(5) または(6) で示される化合物から選ば れた少なくとも一種の化合物であることを特徴とする請

【化5】

【化6】

$$\begin{array}{c}
R_{1}^{\prime} & H & R_{2}^{\prime} & R_{4}^{\prime} \\
CH_{2} = C - C - C - C - (CH_{2}) - N - C - C - (CH_{2}CH_{2}C) - (CH_{2}) - (SiO) - ($$

ファイス R1,R8: それぞれ水素またはメチル基。

R2,R3,R6,R7: それぞれ炭素数 1~1 2のアルキル基または トリメチルシロキシ基。

R4,R5: それぞれ炭素数 1~12のアルキル基またはトリメチルシロキシ基であり、その一部がフッ素原子で置換されていてもよい。

n1,n2,n5,n6: それぞれ 1 ~ 20の整数。

n3,n4: それぞれ0~20の整数。

Y,Z: 0.01 ≤ Z / Y ≤ 1を消たす整数。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【産業上の利用分野】本発明は、眼用レンズ材料に関する。さらに詳しくは、透明で高酸素透過性及び耐薬品性を有し、かつ、耐衝撃性に優れたコンタクトレンズ、眼内レンズなどの眼用レンズ、とりわけコンタクトレンズに好適しうる眼用レンズ材料に関するものである。

[0002]

【従来の技術】従来から硬質コンタクトレンズ用材料と しては、優れた光学特性を有することから、ポリメチル メタクリレートが使用されていたが、材料自体の酸素透 過性がほとんどなく、角膜の代謝に必要な酸素を充分に 供給することができず、長時間装用した場合には、角膜 組織の代謝障害を起こすといった問題があった。そこ で、このような欠点を解決するために、コンタクトレン ズとして酸素透過性に優れたシロキサニルメタクリレー トやフルオロアルキルメタクリレート、また、その共重 **合体からなるものが今日盛んに使用されている。しかし** ながら、これらシリコーン系モノマーやフッ素系モノマ ーからなる材料をコンタクトレンズとした場合には耐衝 撃性などの強度が低下する傾向にあり、使用者がコンタ クトレンズを使用した際に、破損等を生じ易くなるとい った指摘がなされている (NIKKEI NEWMATERIALS P.57 1 991/9/23) .

【0003】一般的な傾向としてハードコンタクトレンズ材料は、酸素透過性をあげるためにシリコーン系の成分を増加すると、先に述べたような強度の低下に加え、材料硬度が低下するためにその切削・研磨加工性も低下し、逆に強度、及びレンズ加工性をあげるために他の共重合成分を加えようとすると充分な酸素透過性を確保することが困難となるといった問題点がある。このような問題を解決するために、これまでに、例えばマレイン酸

エステルやフマル酸エステルを共重合成分としたレンズ 材料 (特開昭63-11908号公報、特開昭63-132216号公報など)、シリコーン含有アクリルブロック共重合体からなる材料 (特開平4-227616号公報、特開平4-249508号公報など)、3官能イソシアナートと活性水素を有するポリジメチルシロキサン、重合性2重結合を有する単量体とから成る共重合体材料 (特公平3-2283号公報など)、スチレン骨格を有するシリコーン系単量体から成る共重合物 (特開昭60-142324号報、特開平2-198415号報、特開平4-120110、特開平4-168415 号報、特開平4-264421号報、特開平5-45614号報など)などが開発されている。

【0004】一方、眼用レンズは環境に影響されやすい一面も持っており、例えばコンタクトレンズの使用者は女性が多数を占めているが、化粧品の影響を受けることもある。さらに、点眼薬を使わざるを得ないような患者がレンズを装着したまま点眼液を使用できないなどの不都合も起こりうる。しかるに、これまで耐薬品性といった観点から積極的にレンズ材料の設計が行われた研究例はなく、強度、加工性、酸素透過性、耐薬品性といった全ての条件を満たし、かつ透明性に優れる眼用レンズ材料の開発が望まれているのが現状である。

[0005]

【発明が解決しようとしている課題】本発明は、前記従来技術に鑑みて、透明で酸素透過性、耐衝撃性及び加工性が良好で、かつ耐薬品性に優れた眼用レンズ材料の提供を目的としたものである。

[0006]

【問題を解決するための手段】本発明者らは、上記の目標を達成すべく鋭意研究を行った結果、シリコーン系マクロマー、フッ素含有モノマー及び芳香環に直接または

シリコン原子以外の他の原子を介してシリコン原子が結 合したシリコン含有スチレン系モノマーを用いることに よって、強度、酸素透過性、加工性、耐薬品性のいずれ の物性をも同時に満足しうる材料の開発に成功し、本発 明を完成するに至った。

【0007】すなわち、本発明は、シリコーン系マクロ マー、フッ素含有モノマー及び芳香環に直接またはシリ コン原子以外の他の原子を介してシリコン原子が結合し たシリコン含有スチレン系モノマーからなる共重合体よ りなる眼用レンズ材料である。以下本発明を詳細に説明 する。

【0008】シリコーン系マクロマー、フッ素含有モノ マー、芳香環に直接またはシリコン原子以外の他の原子 を介してシリコン原子が結合したシリコン含有スチレン 系モノマーを必須成分とする共重合体は酸素透過性が比 較的高く、さらに透明性と切削・研磨加工に必要な硬度 を有し、かつ、適度な耐薬品を兼ね備えており、レンズ* *へ加工し、例えば40%エタノール水溶液へ浸漬した後 においても良好な結像を安定して得ることができる。

【0009】本発明に用いられるシリコーン系マクロマ ーは、高い酸素透過性と耐衝撃性を共重合体に与えるも のであり、シリコーン系マクロマーとしては、アクリル 酸基、メタクリル酸基、ビニル基に代表される重合性基 を含み、実質的なシリコーン鎖の分子量がゲルバーミエ ーションクロマトグラフ(GPC)を用いて分析した際 のスチレン換算数平均分子量として700以上のものが 挙げられるが、重合組成物からの溶出成分を充分に低減 化し、かつ、加工のための適度な硬度を確保するために は、シリコーン鎖の両端に重合性基を有する一般式 (1)~(6)で示された構造から成るマクロマーが好 ましい。

(3)

[0010] 【化7】

$$CH_{2} = \overset{\dot{R}_{1}}{\dot{C}} - \overset{\dot{R}_{2}}{\dot{C}} - \overset{\dot{R}_{2}}{\dot{C}} - (CH_{2})_{n1} + \overset{\dot{R}_{2}}{\dot{R}_{3}} + \overset{\dot{R}_{2}}{\dot{R}_{3}} + (CH_{2})_{n2} + \overset{\dot{R}_{4}}{\dot{C}} + \overset{\dot{R}_{4}}{\dot{C}} + \overset{\dot{C}}{\dot{C}} = \overset{\dot{C}}{\dot{C}} + \overset{\dot{C}}{\dot{C}} +$$

[0011]

[0012] $\begin{array}{c} \text{CH}_{2} = \overset{R_{1}}{C} - \overset{H}{C} - O - (CH_{2}) - \overset{H}{N} - \overset{C}{C} - O - (CH_{2}CH_{2}O) - (CH_{2}) -$

R1,R4: それぞれ水素またはメチル基。

R2,R3: それぞれ炭素数1~12のアルキル基または トリメチルシロキシ基。

n1,n2,n5,n6: それぞれ 1~20の整数。

n3,n4: それぞれ0~20の整数。

[0013] ☆【化10】

[0014]50

【化11】

$$CH_{2} = \overset{7}{C} - \overset{8}{C} - \overset{7}{C} - \overset{7}{O} - \overset{7}{C} - O - (CH_{2}CH_{2}O)_{\overline{n_{3}}}(CH_{2})_{\overline{n_{1}}}(CH_{2})_{\overline{n_{1}}}(SiO)_{\overline{Y}}(SiO)_{\overline{$$

[0015]

$$\begin{array}{c} R_{1}^{i} & H_{2} = C - C - O - (CH_{2}) - N - C - O - (CH_{2}CH_{2}O) - (CH_{2}) - (SiO) - (Si$$

R1,Rs: それぞれ水索またはメチル基。

 H_2,H_3,H_6,H_7 : それぞれ炭素数 1 \sim 1 2のアルキル基または トリメチルシロキシ基。

R4,R5: それぞれ炭素数 1~ i 2のアルキル基またはトリメチルシロキシ基であり、その一部がファ素原子で重換されていてもよい。

n1,n2,n5,n6: それぞれ1~20の整数。

n3,n4: それぞれ0~20の整数。 Y,Z: 0.01≤Z/Y≤1を満たす整数。

1000~1000の範囲にあることが好ましく、よ り好ましくは2500~5000である。この範囲であ れば酸素透過性、硬度、加工性、透明性等の物性が一段 と良好である。尚、シリコーン系マクロマーの該分子量 は、酸などを用いて重合体に含まれるエステル結合の加 水分解を行い、クロロホルムなどの有機溶媒で抽出され てくる物質をGPCを用いて分析することによって求め られたスチレン換算数平均分子量である。また、そのフ ラクションを分取し、質量分析 (MS) や赤外分光分析 (IR)、核磁気共鳴分析(NMR)元素分析などを行 うことにより化学構造を特定することが可能である。 【0017】一般式(1)~(3)中、R1、R4はそれ ぞれ水素又はメチル基、R2、R2はそれぞれ炭素数1~ 12のアルキル基またはトリメチルシロキシ基であり、 n1, n2, n6 およびn6はそれぞれ同一または異なる1 ~20の整数であり、n₃, n₄はそれぞれ同一または異 なる0~20の整数である。一般式(4)~(6)中、 R₁'、R₈'はそれぞれ水素又はメチル基、R₂'、R₈'、 R.'、Rs'、Rs'及びRr'はそれぞれ炭素数1~12の アルキル基またはトリメチルシロキシ基であり、Ra'あ るいはR。'の一部がフッ素原子で置換されていてもよ い。フッ素置換によって材料表面が涙液中のタンパク質

や脂質、無機成分などによって汚染されることを抑制す

【0016】また、シリコーン系マクロマーの分子量は

る効果を有し、汚染物質が付着しても剥れやすい性質を有することが期待できる。例えば3,3,3-トリフルオロプロピル基、1,1,2,2-テトラヒドロバーフルオロオクチル基、1,1,2,2-テトラヒドロバーフルオロデシル基などが挙げられ、中でもトリフルオロプロピル基が好ましい。Y及びZは 0.01≦Z/Y≦1を満たす整数である。Z/Yは0.5を越えると相溶性が悪くなるため、0.5以下であるのが望ましい。n1,n2,n5,およびn6はそれぞれ同一または異なる1~20の整数であり、n3,n4はそれぞれ同一または異なる0~20の整数である。

【0018】シリコーン系マクロマー単位の共重合体に含まれる量は重量換算した値として、共重合体全量に対し、 $5\sim60\%$ の範囲にあることが好ましく、さらには $10\sim40\%$ の範囲にあることが好ましい。これらのシリコーン系マクロマーは1種用いてもよいし、2種以上組み合わせて用いてもよい。

【0019】本発明において用いられるフッ素含有モノマーの例としては、メタクリル酸フルオロアルキルエステル、アクリル酸フルオロアルキルエステル及びフッ素含有芳香族モノマーを挙げることができる。これらの単量体由来の単位は、硬度を与えると共に、フッ素原子に起因する臨界表面張力の低下により、撥水、撥油性の性質を持ち、これは、コンタクトレンズ表面が涙液中のタ

50

ンパク質や脂質などの成分によって汚染されることを抑 えることができる。

【0020】上記メタクリル酸フルオロアルキルエステ ル及びアクリル酸フルオロアルキルエステルの具体例と しては、トリフルオロエチルメタクリレート、テトラフ ルオロエチルメタクリレート、テトラフルオロプロピル メタクリレート、ペンタフルオロプロピルメタクリレー ト、ヘキサフルオロブチルメタクリレート、ヘキサフル オロイソプロピルメタクリレート、ヘプタフルオロプチ ルメタクリレート、オクタフルオロペンチルメタクリレ ート、ノナフルオロペンチルメタクリレート、ドデカフ ルオロペンチルメタクリレート、ドデカフルオロヘプチ ルメタクリレート、ドデカフルオロオクチルメタクリレ ート、トリデカフルオロヘプチルメタクリレート及びこ れらのメタクリレート類に対応するアクリレート類等が 挙げられ、フッ素含有芳香族モノマーの具体例として は、フルオロスチレン、トリフルオロメチルスチレン、 ペンタフルオロエチルスチレン等のフッ素含有スチレン 誘導体等が挙げられ、好ましくは、トリフルオロエチル メタクリレート、ヘキサフルオロイソプロピルメタクリ レート、オタクフルオロペンチルメタクリレート、ドデ カフルオロオクチルメタクリレート及びこれらのメタク リレート類に対応するアクリレート類が用いられ、さら に好ましくはトリフルオロエチルメタクリレート、トリ フルオロエチルアクリレート、ヘキサフルオロイソプロ ピルメタクリレート、ヘキサフルオロイソプロピルアク リレートが用いられる。これらの単量体は1種用いても よいし、2種以上組み合わせて用いてもよい。

【0021】フッ素含有モノマーの共重合体に含まれる量は、重量換算した値として、共重合体全量に対し、10~90%の範囲にあることが好ましく、さらには40~80%の範囲にあることが好ましい。本発明で使用されるフッ素含有モノマーについては、熱分解ガスクロマトグラフや熱分解ガスクロマトグラフと質量分析の組み

10

トクラフや熱分解カスクロマトクラフと質量分析の組み合わせ、熱分解重量分析と質量分析及びこれにガスクロマトグラフを加えた組み合わせと、例えば元素分析、蛍 光X線分析、核磁気共鳴スペクトル等の他の汎用分析手

10 法の複合分析によって分析することができる。

【0022】また、本発明で用いられる芳香環に直接またはシリコン原子以外の他の原子を介してシリコン原子が結合したシリコン含有スチレン系モノマーは、一般的に相容性の悪いシリコーン系マクロマーとアクリル酸エステルやメタクリル酸エステル系のモノマーや親水性モノマーとの相容性を上げ、白濁することなく、高い酸素透過性を保持しながら硬度を付与する単量体との共重合を可能にする効果がある。

【0023】ここで、シリコン原子以外の他の原子としては、酸素原子、硫黄原子、窒素原子等を挙げることができ、中でも酸素原子、硫黄原子が好ましい。本発明で用いられる芳香環に直接またはシリコン原子以外の他の原子を介してシリコン原子が結合したシリコン含有スチレン系モノマーとしては、例えば、下記式(7)で示されるシリコン含有スチレン系モノマー等を挙げることができる。

[0024] 【化13】

$$(X)_{\frac{1}{n_{1}}} \left(Si_{k1} O_{k_{1}-1} R1_{(2k_{1}+1-k_{2}-k_{3})} R2_{k_{2}} R3_{k_{3}} \right)$$

$$(7)$$

$$\left\{ (X)_{\frac{1}{n_{2}}} \left(Si_{m1} O_{m_{1}-1} R4_{(2m_{1}+1-m_{2}-m_{3})} R5_{m_{2}} R6_{m_{3}} \right) \right\}_{n_{3}}$$

X:OまたはS

R1,R2,R3,R4,R5,R6: それぞれアルキル基、フルオロアルキル基、ヒドロキシアルキシ基、 アルコキシ基、ヒドロキシアルコキシ基、フェニル基、ペンジル基 またはヒドロキシル基

m1,n2: 0または1

n3:0、1または2

k1,m1:1~10の整数

k2,k3: k2+k3が0から2k1以下である整数

m2,m3: m2+m3が0から2m1以下である整数

【0025】一般式(7)の具体例としては、トリメチ ルシリルスチレン、トリメチルシロキシスチレン、(メ トキシ)ジメチルシリルスチレン、(トリメチルシロキ シ) ジメチルシリルスチレン、(トリメチルシロキシ) ジメチルシロキシスチレン、ピス(トリメチルシロキ シ)メチルシリルスチレン、ビス(トリメチルシロキ シ) メチルシロキシスチレン、トリ(トリメチルシロキ シ) シリルスチレン、トリ (トリメチルシロキシ) シロ キシスチレン、「ジ(トリメチルシロキシ)メチルシロ キシ] ジメチルシリルスチレン、 [トリ (トリメチルシ 10 ロキシ) シロキシ] ジメチルシリルスチレン、トリデカ メチルヘキサシロキサニルスチレン、ペンタデカメチル ヘプタシロキサニルスチレン、ヘプタデカメチルオクタ シロキサニルスチレン、ノナデカメチルノナシロキサニ ルスチレン及びこれらのメチル基の一部またはすべてが エチル基、tert-プチル等のアルキル基、フルオロ アルキル基、ヒドロキシアルキル基、フェニル基、ベン ジル基及びヒドロキシル基等であるシリコン含有スチレ ン系モノマー等が挙げられ、モノマーや共重合体の安定 性が良いことから、好ましくは、芳香環に直接シリコン 20 原子が結合したシリコン含有スチレン系モノマーが用い られ、更に好ましくは、含まれるシリコン原子数が6個 以下の芳香環に直接シリコン原子が結合したシリコン含 有スチレン系モノマーが用いられる。

【0026】これらの単量体は1種用いてもよいし、2種以上組み合わせて用いてもよい。芳香環に直接またはシリコン原子以外の他の原子を介してシリコン原子が結合したシリコン含有スチレン系モノマーの共重合体に含まれる量は重量換算した値として、共重合体全量に対し、1~80%であることが好ましく、さらには3~50%の範囲にあることが好ましい。かかる芳香環に直接またはシリコン原子以外の他の原子を介してシリコン原子が結合したシリコン含有スチレン系モノマーの含有量が前期範囲よりも少ない場合、得られる眼用レンズ材料の機械的強度が十分得られない、加工性が低下する、あるいは白濁することがあり、前期範囲を超える場合には充分な機械強度が得られないことも有り得る。

【0027】本発明で使用される芳香環に直接またはシリコン原子以外の他の原子を介してシリコン原子が結合したシリコン含有スチレン系モノマーは、上記フッ素含有モノマーと同様の方法によって分析することが可能である。なお、本発明の共重合体よりなる眼用レンズ材料は、好ましくはその酸素透過性が40以上、より好ましくは50(10⁻¹¹ cm³・cm/cm²・sec・mm Hg)以上である。ここでいう酸素透過性は本明細書中の実施例において示される方法で測定され、得られる値である。

【0028】また、機械強度に関しては、本明細書実施例中に示される落球試験において、破損時の落球高さが40cm以上であることが好ましく、より好ましくは4

12

5 c m以上である。また、本発明で用いられる共重合体には上記のシリコーン系マクロマー、フッ素含有モノマー及び芳香環に直接またはシリコン原子以外の他の原子を介してシリコン原子が結合したシリコン含有スチレン系モノマー以外にも他の共重合成分を共重合することができる。なお、共重合体中に含まれる共重合可能なモノマーに関しては、上記フッ素含有モノマーと同様の方法によって分析することが可能である。

【0029】共重合可能な単量体の例として、メタクリル酸アルキルエステル及びアクリル酸アルキルエステルを挙げることができるが、これらの単量体は、シリコーン系マクロマー、フッ素含有モノマー、芳香環に直接またはシリコン原子以外の他の原子を介してシリコン原子が結合したシリコン含有スチレン系モノマー等、他の共重合成分と比較して安価であり、共重合体の物性を損なわない限りにおいては、これらの成分を添加することはコスト的に有利であり、また、機械強度の向上も期待できる。

【0030】これらメタクリル酸アルキルエステル及び アクリル酸アルキルエステルの具体例としては、メチル メタクリレート、エチルメタクリレート、n-プロピル メタクリレート、nープチルメタクリレート、tert ープチルメタクリレート、イソプチルメタクリレート、 n-ヘキシルアメタクリレート、n-オクチルメタクリ レート、n-ヘプチルメタクリレート、n-ノニルメタ クリレート、n ーデシルメタクリレート、イソデシルメ **タクリレート、nーラウリルメタクリレート、トリデシ** ルメタクリレート、nードデシルメタクリレート、シク ロペンチルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレ ート、n-ステアリルメタクリレート及びこれらのメタ クリレート類に対応するアクリレート類等を挙げること ができ、好ましくは、メチルメタクリレート、メチルア クリレートが用いられる。これらの単量体は1種用いて もよいし、2種以上組み合わせて用いてもよい。

【0031】メタクリル酸アルキルエステル及びアクリル酸アルキルエステル単位の共重合体に含まれる量は、重量換算した値として、共重合体全量に対し、30%以下であることが好ましく、さらには20%であることが好ましい。さらに、表面濡れ性、レンズの寸法安定性、機械的性質などを向上させるために、所望に応じ、以下に述べる単量体を共重合させることができる。

【0032】表面濡れ性を向上させるための単量体としては、例えばメタクリル酸、アクリル酸、イタコン酸、2ーヒドロキシエチルメタクリレート、2ーヒドロキシエチルアクリレート、2ーヒドロキシプロピルメタクリレート、2ーヒドロキシプロピルアクリレート、グリセロールメタクリレート、ボリエチレングリコールメタクリレート、N, N´ージメチルアクリルアミド、Nーメチルアクリルアミド、ジメチルアミノエチルメタクリレート、メチレンピスアクリルアミド、ダイアセトンアク

50

1.3

リルアミド、N-ピニルピロリドン等が挙げられる。 【0033】これら親水性単量体単位の共重合体に含ま れる量は、重量換算した値として、共重合体全量に対 し、O. 05~20%の範囲にあることが好ましく、さ らには0.5~10%の範囲にあることが好ましい。レ ンズの寸法安定性を向上させるための単量体としては、 例えばエチレングリコールジメタクリレート、ジエチレ ングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコー ルジメタクリレート、テトラエチレングリコールジメタ クリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレー 10 ト、トリメチロールプロパントリメタクリレート、ペン タエリスリトールテトラメタクリレート、ピスフェノー ルAジメタクリレート、ビニルメタクリレート、アクリ ルメタクリレート及びこれらのメタクリレート類に対応 するアクリレート類、ジビニルベンゼン、トリアリルイ ソシアヌレート等が挙げられる。これらの単量体は、1

【0034】上記多官能性単量体単位の共重合体に含ま れる量は、重量換算した値として、共重合体全量に対 し、0.05~15%の範囲にあることが好ましく、さ らには0.5~10%の範囲にあることが好ましい。機 械的性質を向上させるための単量体としては、例えばス チレン、tert-ブチルスチレン、2-メチルスチレ ン、4-メチルスチレンなどの芳香族ピニル化合物等が 挙げられる。

種用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよ

【0035】また、眼用レンズの光学特性、酸素透過 性、耐薬品性、強度、涙液中での寸法安定性とその経時 変化などの特性パランスを良くするため、先に示した共 重合可能な単量体を複数使用することが好ましい。本発 30 明の眼用レンズ材料として用いられる共重合体は、ベン ゾイン、ペンゾフェノン、ペンジルジメチルケタノール などの光重合開始剤を単量体混合物中に存在させ、紫外*

A:切削面に光沢がある

B:切削面の光沢はあるが、やや不透明 B:研磨むらが生じる

C:切削面があれて白くなる

(6) 耐薬品性

67"

作製した試験片を切削、研磨加工によりベースカープ: 8. 00mm、レンズ中心厚み:160 u、レンズパワ ー:ー3Dのレンズを作製し、40%エタノール水溶液 40 に浸漬、一定時間の後に取り出し、その直後におけるペ ースカープの変化をコンタクトゲージを用いて評価し た。なお、評価のコントロールとしてPMMAレンズを 用いて同様の評価を行った。

[0038]

【実施例1】下記式(8)で表わされるシリコン含有ス チレン20重量部(以下重量部)、下記式(9)で表さ れるシリコーン系マクロマー (Mn3200) 30部、 トリフルオロエチルメタクリレート(以下3FM) 40

14

*線を照射して重合させる方法又はアゾビスイソプチロニ トリル、ベンソイルパーオキサイド、ラウロイルパーオ キサイドなどのアゾ化合物や有機過酸化物を用いて熱重 合させる等公知の重合方法によって得ることができる。 [0036]

【実施例】次に実施例により本発明を更に詳細に説明す るが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるも のではない。各物性の評価法を以下に示す。

(1) 酸素透過係数

測定温度を35℃とした以外はJIS-K-7126の A法に準じて測定を行った。

(2) エタノール膨潤率

サンプルビンに特級エタノールを入れ、重量測定した試 験片をいれた。一週間浸漬した後、ピンより取り出して からちょうど一分後に試験片の重量を測定した。試験片 の重量変化をパーセンテージで表しエタノール膨潤率と した。

(3) 硬度

表面から0.5mm以上を切削除去後、表面を鏡面状に 研磨し、JIS-Z-2244記載の方法に準じ、硬度 (ビッカース硬度) を測定した。

(4) 落球衝撃試験

直径12.6mm厚さ2mmのディスク状に加工したサンプ ルを台にセットし、12 φの鉄球 (7.0 4g) を15 cm より始めて落下させ、破壊されなければ5cmづつ高さを 上げて同様の試験を破壊されるまで繰り返す。破壊され た高さで強度を評価した。

(5) 加工性評価

落球試験用の試験片をつくる際、切削し、研磨して直径 12.6 mm厚さ2 mmのディスク状に加工し評価を行っ た。切削面及び研磨面の各々の評価基準を以下に示す。 [0037]

A:研磨面の光沢が良好である

C:研磨面があれて白くなる

クリル酸(以下MAA) 5部、エチレングリコールジメ タクリレート(以下ED) 5部、ベンジルジメチルケタ ール1部を褐色ピンに仕込み、ミックスローターを用い て攪拌し、溶解混合させた。混合液を脱気した後、窒素 雰囲気中で、シリコーンゴム製のガスケットを間に入れ た2枚のガラス板により組み込んだセル中に前記反応液 を注入し、該セルを40~50℃の温度において紫外線 を1時間照射して、透明な共重合体を得た。

【0039】このようにして得られた共重合体につい て、酸素透過係数、エタノール膨潤率、ビッカース硬 度、加工性及び落球試験を測定した。結果を表1に示 す。さらに得られた重合体から切削・研磨加工によりコ ンタクトレンズを作成、耐薬品性を評価した。得られた 部、メチルメタクリレート(以下MMA)10部、メタ 50 結果を表2に示す。本実施例によって得られた共重合体

の落球衝撃試験による破損状況は被衝撃部分が白化し亀 裂は入るものの、衝撃が伝播して素材が砕けるようなこ とは生じない。なお、他の実施例における落球衝撃試験 の破損状況も極めて類似しており本発明実施例で説明を 代表する。

[0040]

【化14】

$$CH_2=CH- \begin{picture}(16) \put(0.5){\line(0.5){16}} \put(0.5){\line(0.5){16}}$$

[0041] (化15)

[0042]

【実施例2】下記式(10)で表わされるシリコン含有 スチレン20部、一般式(9)で表されるシリコーン系 マクロマー (Mn 4 0 0 0) 3 0部、3 FM 3 0部、M MA20部、MAA5部、ED5部、ペンジルジメチル ケタール1部を用いた以外は実施例1と同様にして透明 な重合体を得た。得られた共重合体について、物性を測※ ※定した結果も表1に示す。

【0043】さらに得られた重合体から切削・研磨加工 によりコンタクトレンズを作製、耐薬品性を評価した。 得られた結果を表2に示す。

[0044]【化16】

$$CH_{2}=CH - \begin{picture}(60,0) \put(0,0){\line(1,0){10}} \put(0,0){\line(1,0)$$

[0045]

【実施例3】下記式(11)で表わされるシリコン含有 スチレン10部、一般式(9)で表されるシリコーン系 マクロマー (Mn2000) 40部、ヘキサフルオロイ ソプロピルメタクリレート(以下6FM)40部、MM A10部、MAA5部、ED5部、ベンジルジメチルケ タール1部を用いた以外は実施例1と同様にして透明な★ ★重合体を得た。得られた共重合体について、物性を測定 した結果も表1に示す。

【0046】さらに得られた重合体から切削・研磨加工 によりコンタクトレンズを作製、耐薬品性を評価した。 得られた結果を表2に示す。

[0047]

(化17)

$$0 - \stackrel{\mathsf{CH_3}}{\stackrel{\mathsf{CH_3}}}{\stackrel{\mathsf{CH_3}}{\stackrel{\mathsf{CH_3}}}{\stackrel{\mathsf{CH_3}}{\stackrel{\mathsf{CH_3}}{\stackrel{\mathsf{CH_3}}}{\stackrel{\mathsf{CH_3}}{\stackrel{\mathsf{CH_3}}}{\stackrel{\mathsf{CH_3}}{\stackrel{\mathsf{CH_3}}}{\stackrel{\mathsf{CH_3}}{\stackrel{\mathsf{CH_3}}}{\stackrel{\mathsf{CH_3}}}{\stackrel{\mathsf{CH_3}}}{\stackrel{\mathsf{CH_3}}}{\stackrel{\mathsf{CH_3}}{\stackrel{\mathsf{CH_3}}}{\stackrel{\mathsf{CH_3}}}{\stackrel{\mathsf{CH_3}}}{\stackrel{\mathsf{CH_3}}}{\stackrel{\mathsf{CH_3}}}{\stackrel{\mathsf{CH_3}}}{\stackrel{\mathsf{CH_3}}}{\stackrel{\mathsf{CH_3}}}{\stackrel{\mathsf{CH_3}}}{\stackrel{\mathsf{CH_3}}}{\stackrel{\mathsf{CH_3}}}}{\stackrel{\mathsf{CH_3}}}{\stackrel{\mathsf{CH_3}}}{\stackrel{\mathsf{CH_3}}}{\stackrel{\mathsf{CH_3}}}{\stackrel{\mathsf{CH_3}}}{\stackrel{\mathsf{CH_3}}}{\stackrel{\mathsf{CH_3}}}{\stackrel{\mathsf{CH_3}}}}{\stackrel{\mathsf{CH_3}}}{\stackrel{\mathsf{CH_3}}}{\stackrel{\mathsf{CH_3}}}}{\stackrel{\mathsf{CH_3}}}{\stackrel{\mathsf{CH_3}}}}{\stackrel{\mathsf{CH_3}}}{\stackrel{\mathsf{CH_3}}}{\stackrel{\mathsf{CH_3}}}}{\stackrel{\mathsf{CH_3}}}{\stackrel{\mathsf{CH_3}}}{\stackrel{\mathsf{CH_3}}}}{\stackrel{\mathsf{CH_3}}}{\stackrel{\mathsf{CH_3}}}}{\stackrel{\mathsf{CH_3}}}{\stackrel{\mathsf{CH_3}}}}}}}}}}}}}}$$

[0048]

【実施例4】下記式(12)で表わされるシリコン含有 スチレン20部、一般式(9)で表れるシリコーン系マ クロマー (Mn6000) 30部、3FM50部、MA A5部、ED5部、ペンジルジメチルケタール1部を用 いた以外は実施例1と同様にして透明な重合体を得た。 得られた共重合体について、物性を測定した結果も表1 40 に示す。

【0049】さらに得られた重合体から切削・研磨加工 によりコンタクトレンズを作製、耐薬品性を評価した。 得られた結果を表2に示す。

[0050]

【化18】

CH₃

[0051]

【実施例5】一般式(10)で表わされるシリコン含有 スチレン20部、下記式(13)で表されるシリコーン 系マクロマー (Mn 4500) 30部、3FM 40部、 MMA10部、MAA5部、ED5部、ペンジルジメチ ルケタール1部を用いた以外は実施例1と同様にして透 明な重合体を得た。得られた共重合体について、物性を 測定した結果を表1に示す。

【0052】さらに得られた重合体から切削・研磨加工

によりコンタクトレンズを作製、耐薬品性を評価した。 * [0053] 【化19】 得られた結果を表2に示す。

$$\begin{array}{c} \text{CH}_{2} = \overset{\text{C}}{\text{C}} - \overset{\text{C}}{\text{C$$

[0054]

【比較例1】一般式(9)で表されるシリコーン系マク ロマー (Mn 4 0 0 0) 3 0部、3 FM 5 0部、MMA 20部、MAA5部、ED5部、ベンジルジメチルケタ ール1部を用いた以外は実施例1と同様にして重合体を 得た。物性を測定した結果を表1に示す。得られた共重 合体は白濁を呈しており、レンズとして使用に耐えるも のではない。

[0055]

【比較例2】一般式(10)で表わされるシリコン含有 スチレン20部、トリス(トリメチルシロキシ)シリル 20 プロピルメタクリレート30部、3FM50部、MMA 20部、MAA5部、ED5部、ベンジルジメチルケタ ール1部を用いた以外は実施例1と同様にして透明な重 合体を得た。物性を測定した結果を表1に示す。

【0056】本比較例で得られた共重合体の落球衝撃試 験による破損状況は被衝撃点を中心として衝撃が伝播 し、その部分を中心として放射状に亀裂が走り砕ける。 また、得られた共重合体はエタノール膨潤率が著しく高 く、これより耐薬品性の低いことが予想される。さらに 得られた重合体から切削・研磨加工によりコンタクトレ※30

10※ンズを作製、耐薬品性を評価した。得られた結果を表2 に示す。これより、得られたレンズの耐薬品性が低いこ とがわかる。

18

[0057]

【比較例3】一般式(8)で表わされるシリコン含有ス チレン20部、一般式(9)で表されるシリコーン系マ クロマー (Mn3200) 30部、、MMA50部、M AA5部、ED5部、ペンジルジメチルケタール1部を - 用いた以外は実施例1と同様にして重合体を得た。物性 を測定した結果を表1に示す。

【0058】得られた共重合体は白濁を呈しており、レ ンズとして使用に耐えるものではない。

[0059]

【比較例4】一般式(9)で表されるシリコーン系マク ロマー (Mn6000) 30部、3FM70部、MAA 5部、ED5部、ベンジルジメチルケタール1部を用い た以外は実施例1と同様にして重合体を得た。物性を測 定した結果を表1に示す。得られた共重合体は白濁を呈 しており、レンズとして使用に耐えるものではない。

[0060]

【表1】

	実施例1	実施例 2	英施例3	実施例 4	实施例 5	比較例1	比較例 2	比較例3	比较例4
酸茶透過性 (10 ⁻¹¹ cm ³ cm/ cm ² secmmHg)	4 8	5 0	5 5	65	60	4 0	3 0	2 0	6 0
EtOH影潤率(%)	37	34	3 6	3 2	38	3 5	1 2 5	3 1	3 2
ビッカース硬度(H v)	5. 1	4. 8	5. 2	4. 5	5. 2	3. 8	6. 0	4. 1	3. 5
游球試験(cm)	6 0	5 5	5 5	5 5	65	5 5	4 0	5 5	5 5
加工性: 切削 研磨	A A	A A	A A	A A	A A	C C	A .	CC	c c
外觀	透明	透明	透明	透明	透明	白裀	透明	白獨	白樹

[0061]

【表2】

	30分後 (mm)	5日後 (mm)	6ヶ月後 (mm)
РММА	-0.01	+0.04	+0.07
実施例1	+0.06	+0.08	+0.08
実施例2	+0.03	+0.05	+0.07
実施例3	+0.04	+0.07	+0.08
実施例4	+0.04	+0.06	+0.07
実施例5	+0.08	+0.08	+0.08
比較例2	+0.13	+0.78	結像得られず

[0062]

【発明の効果】本発明の眼用レンズ材料は、酸素透過性、加工性が良好でかつ耐薬品性に優れており、衝撃を受けても割れにくい特徴があり、さらに点眼薬及び化粧

品等の外的要因の影響を受けにくい。従って、本発明に より製造される材料はコンタクトレンズ、眼内レンズな どの眼用材料に適している。